

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВО «КНИТУ»
 Юшко С.В.
« _____ » _____ 201_ г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ») на диссертационную работу Шакировой Ольги Григорьевны на тему «Магнитно-активные координационные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N,O-гетероциклическими лигандами: синтез, структура, свойства», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

1. Актуальность темы выполненной работы

Диссертационная работа Шакировой Ольги Григорьевны посвящена синтезу и исследованию новых координационных соединений $3d$ -металлов с азот- и кислородсодержащими лигандами. Тема вызывает неизменный интерес исследователей в связи с выраженной магнитной активностью таких комплексов. Феномен спин-кроссовера – изменение спиновой мультиплетности под воздействием внешних условий: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны и других факторов – наиболее интересен в комплексах железа(II), имеющих октаэдрическое строение координационного полиэдра и узел FeN_6 . Такие соединения обладают свойством молекулярной бистабильности, что является основой для их применения в различных сенсорах, материалах для устройств систем записи и хранения информации, дисплеев и т.п. В некоторых случаях изменение спинового состояния металла-комплексобразователя под воздействием температуры приводит к изменению цвета соединения (термохромизм), что имеет самостоятельное применение таких соединений в качестве температурных датчиков. Природа спин-кроссовера не до конца определена, поскольку зависит от многих факторов. Направленный поиск новых соединений железа(II), обладающих СКО, необходим как для

развития теории спин-кроссовера, так и для их практического применения.

В координационных соединениях кобальта(II), никеля(II) и меди(II) проявляются специфические обменные взаимодействия между парамагнитными центрами антиферро- или ферромагнитного характера. Знак обменных взаимодействий зависит от состава комплекса (природы металла-комплексообразователя, лиганда, противоиона, кристаллизационного растворителя) и кристаллической структуры соединения. Получение новой информации о взаимосвязях кристаллической и молекулярной структуры с магнитными свойствами представительных рядов координационных соединений 3d-металлов с N,O-гетероциклическими лигандами может быть востребовано в развитии магнитобиологии и направленном ядро-магнитном управлении биохимическими процессами.

2. Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора

В работе получена фундаментальная информация о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, магнитных свойствах представительных рядов координационных соединений железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с N,O-гетероциклическими лигандами: производными 1,2,4-триазола, пиразола, пиридина, изоксазола, тетразола и бензимидазола. Проведено детальное исследование взаимосвязи состав-строение-свойство синтезированных соединений современными физико-химическими методами: элементного, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, статической магнитной восприимчивости, электронной (СДО), ИК- и мессбауэровской спектроскопии, термогравиметрии, вакуумной адиабатической калориметрии и ДСК, ЯМР, ЭПР, кондуктометрии. Результаты 25 рентгеноструктурных экспериментов вошли в Кембриджский банк структурных данных.

Впервые в структуру комплексов железа(II), обладающих спин-кроссовером и термохромизмом, введен ряд объёмных нетривиальных внешнесферных анионов: карбораны, клзобораты, октаэдрические шестиядерные кластеры, каликс[4]арены, анион-радикалы, комплексные анионы. Изучено влияния природы лиганда и аниона, присутствия и числа кристаллизационных молекул растворителя на характер спин-кроссовера и термохромизм. Найдены корреляции между температурой спин-кроссовера и степенью замещения вторым лигандом в гетеролигандных комплексах; степенью разбавления вторым металлом в гетерометаллических фазах; степенью искажения координационного полиэдра в комплексах железа(II) с трис(пиразол-ил)метаном. Полученный массив данных по температурам прямого перехода (при нагревании) охватывает широкий диапазон: от 140 до 450 К. Проведена систематическая оценка силы поля лигандов 1,2,4-триазолов и трис(пиразол-ил)метанов и сделаны выводы о возможности

реализации СКО в синтезированных комплексах железа(II). Проведен расчет изменения энтропии при спин-кроссовере и показан наибольший вклад в величину ΔS_{r} колебательной составляющей.

Изучение зависимости эффективного магнитного момента от температуры выявило наличие обменных взаимодействий между парамагнитными ионами в синтезированных комплексах Co(II), Ni(II) и Cu(II). В зависимости от состава и структуры соединения эти взаимодействия имеют антиферро- или ферромагнитный характер.

3. Значимость для производства результатов диссертационных исследований автора

Полученные соединения железа(II), обладающие спин-кроссовером и термохромизмом, могут применяться в качестве материалов для устройств молекулярной электроники, систем записи и хранения информации, термохромных индикаторов и меток, температурно-чувствительных материалов в магнитно-резонансной томографии и т.д.

Синтезированные соединения были использованы в создании электромеханического преобразователя ($[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SiF}_6$), термохромного лакокрасочного материала ($[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и ретарданта роста растений (комплекс CuOHNO_3 с 4-амино-1,2,4-триазол-формальдегидной смолой состава $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_{14}\text{O}_{10}$). Получено три патента на эти изобретения.

Результаты научной работы используются в образовательном процессе ФГБОУ ВО «КНАГУ» для ознакомления студентов с новыми классами веществ и могут быть востребованы в научно-исследовательской практике организаций, занимающихся синтезом и физико-химическими исследованиями координационных соединений, а также в учебной практике других ВУЗов.

4. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Работа Шакировой О.Г. является фундаментальным вкладом в координационную химию гетероциклических азолов, поздних 3d-металлов, а также в магнетохимию координационных соединений. Она представляет собой оригинальное исследование, в ходе которого был получен большой объем нового материала, интересного как с теоретической, так и с практической точек зрения. Получено более 100 новых координационных соединений железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II). Разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. Результаты могут быть использованы в научно-исследовательской практике организаций, занимающихся синтезом и физико-химическими исследованиями координационных соединений: ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), ИОФХ ФИЦ РАН (г. Казань), ИК СО РАН (г. Новосибирск), МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва), НГУ (г. Новосибирск), СПбГУ (г. Санкт-

Петербург), СФУ (г. Красноярск).

Результаты работы автора многократно обсуждались на отечественных и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области синтеза и исследования координационных соединений; они также прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах. По теме диссертации опубликовано 39 статей в журналах, рекомендованных ВАК, в том числе 30 входящих в базу Web of Science, и более ста тезисов докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях, получено 3 патента на изобретение.

Диссертация в полной мере соответствует специальности 02.00.01 – «неорганическая химия», к защите по которой представлена работа. А именно по пунктам:

1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.
2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. -
3. Химическая связь и строение неорганических соединений.
5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.
6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.
7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.
8. Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии.

Диссертация изложена на 321 странице, содержит 213 рисунков и 61 таблицу. Текст хорошо структурирован и практически не содержит опечаток и некорректных утверждений. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы (514 наименований).

Результаты диссертационной работы Шакировой О.Г., ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность представленных результатов основывается на высоком уровне проведения исследований, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов.

Замечания:

1. Учитывая тот факт, что представленная диссертация будет защищаться по специальности 02.00.01 - "Неорганическая химия" было бы желательно, с целью подчеркнуть новизну методов получения новых координационных соединений, в экспериментальной части описать те методики синтеза лигандов, которые отличались от литературных и были

усовершенствованы.

2. Пункт 2.3, страница 123 текста диссертации, представленные данные элементного анализа комплекса 11, не могут быть использованы для подтверждения его состава, так как отличаются от рассчитанных значений, например по содержанию азота более чем на 2%. Также, не ясно по какой причине, только для этого комплекса не приведены данные элементного анализа по содержанию Fe.

3. Пункт 3.3 диссертации имеет название "Трехъядерные координационные соединения железа (II), кобальта(II), никеля(II), меди(II)". Однако обсуждение магнитных свойств приводится только для комплексов железа (II). Комплексы других металлов не рассматриваются на предмет магнитной активности. Учитывая, что пункты 3.1-3.11 главы "Обсуждение результатов" посвящены исключительно описанию комплексов железа (II), то название пункта 3.3 нелогично, тем более, что свойства комплексов кобальта(II), никеля(II), меди(II) обсуждаются в пункте 3.12.

4. Пункт 3.5. Гетерометаллические фазы на основе комплексов железа (II), из текста не ясно по какой причине автор выбрал для получения гетерометаллических фаз в качестве второго металла именно кадмий и кобальт.

5. В пункте 3.11.1 Создание модели электромеханического преобразователя автор предлагает усовершенствованную модель электромеханического преобразователя на основе синтезированного комплекса $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2\text{SiF}_6]$ с повышенной энергетической эффективностью и КПД, однако не приводит конкретных цифр, которые бы позволили оценить перспективы ее дальнейшего практического применения.

6. На странице 260, рисунок 199 автор сравнивает зависимости эффективного магнитного момента от температуры для комплексов никеля, кобальта и меди с различным лигандным окружением и отмечает, что такая зависимость для комплекса меди на основе 5-метоксикарбонил-4-иодопиразола имеет существенные отличия и не является типичной. При этом не дает объяснение, в чем может быть причина такого отличия и какова роль в этом лиганда. В этом аспекте было бы логичным синтезировать комплексы кобальта и никеля с 5-метоксикарбонил-4-иодопиразолом и провести соответствующие параллели, но автор этого не сделал.

7. В пункте 3.14 автор указывает на то, что им были разработаны методики синтеза большого числа новых соединений железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) однако из текста диссертации является затруднительным понять какие методики были разработаны, а какие являлись аналогами известных из литературы.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют впечатления от рассматриваемой диссертации, как о законченной работе, выполненной на современном научно-техническом уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа диссертации Шакировой Ольги Григорьевны на

тему «Магнитно-активные координационные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N,O-гетероциклическими лигандами: синтез, структура, свойства» можно отметить, что работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к докторским диссертациям. В ней изложены новые научные результаты и теоретические положения о феномене спин-кроссовера, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области химии магнитно-активных координационных соединений. Работа также полностью отвечает требованиям п. 13 и п. 14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ.

Соискатель Шакирова Ольга Григорьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доклад соискателя был обсужден на расширенном заседании кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «КНИТУ» (протокол №2 от 14.09.2018).

профессор кафедры
физической и коллоидной химии
ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
доктор химических наук, доцент
(843)2314389, knjazev2001@mail.ru

Князев А.А.

заведующий кафедрой
физической и коллоидной химии
ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
доктор химических наук, профессор
(843)2314397, yugal2002@mail.ru

Галяметдинов Ю.Г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул.К.Маркса, 68,

Тел./факс (843) 238-56-94

E-mail: office@kstu.ru, <http://www.kstu.ru>

Подпись *Князев А.А.*
Галяметдинов Ю.Г.
удостоверяется
Начальник Офиса ФГБОУ ВО «КНИТУ»
Шакирова О.Г. О.А. Перелькина
14. 09 20 18